

Efecte sobre la capacitat d'intercanvi catiònic del sòl i la retenció de nutrients de les aplicacions de biochar en sòls agrícoles

Autor: Emilio Pérez-Herrero García

Tutor: Xavier Domene



AGRAÏMENTS:

Agrair a tot el departament del CREAF pel seu bon tracte i bona acollida des de el primer dia, principalment a l'Evan, la Magda i l'Estefania per la seva voluntat d'ajudar sempre que era necessari.

Especial agraïment al meu tutor Xavi per la seva professionalitat i per estar disponible sempre i ajuda en tot moment.

En l'àmbit personal agrair als meus companys Jordi i Ander pel seu suport, i en especial a la meva parella, que sense ella tot això no hagués estat possible.

Índex:

<u>Informe del tutor.</u>	
<u>Agraïments</u>	1
<u>Índex</u>	2
<u>Índex de taules</u>	3
<u>Índex de figures</u>	3
1. <u>Introducció</u>	4
1.1 <u>Definició de biochar</u>	4
1.2 <u>Producció de biochar</u>	4
1.3 <u>Tipus de piròlisi</u>	5
1.4 <u>Beneficis ambientals i econòmics</u>	6
1.5 <u>Possibles desavantatges de la generació i aplicació de biochar</u>	8
1.6 <u>Definició i propietats de la capacitat d'intercanvi catiónic (CIC)</u>	9
2. <u>Justificació</u>	9
3. <u>Objectius</u>	10
4. <u>Material i mètodes</u>	10
5. <u>Resultats</u>	15
6. <u>Discussió</u>	17
7. <u>Conclusions</u>	18
8. <u>Acrònims</u>	18
9. <u>Bibliografia</u>	19
10. <u>Annex 1</u>	
10.1 <u>Programació del projecte</u>	21
10.2 <u>Pressupost</u>	22

ÍNDIX DE TAULES:

Taula 1: Tipus de piròlisi i transformació de la matèria prima inicial en subproductes pirolítics.

Taula 2: Quadre dels diferents biochars testats.

Taula 3: Principals propietats del sòl d'assaig.

Taula 4: Distribució de les parcel·les segons la dosi de biochar aplicada.

Taula 5: Valors mitjans i desviació estàndard de capacitat d'intercanvi catiònic en biochars purs. (n=3)

Taula 6: Test ANOVA 1-via per calcular diferències globals entre la CIC dels diferents biochars purs.

Taula 7: Test posthoc PLSD de Fischer, avaluant les diferències entre la CIC de parelles de biochars.

Taula 8: Valors mitjans i desviació estàndard de capacitat d'intercanvi catiònic en les parcel·les de camp a dosis creixents d'aplicació de biochar (n=18).

Taula 9: Test ANOVA 1-via per calcular diferències globals dels valors de la CIC entre parcel·les amb diferents dosis de biochar.

Taula 10: Test Fisher's PLSD per calcular diferències entre la CIC de parelles de resultats.

ÍNDIX DE FIGURES:

Figura 1: Aspecte macroscòpic d'un biochar produït a partir de fusta i aspecte microscòpic obtingut per microscòpia electrònica.

Figura 2: Figura il·lustrativa sobre el cicle del carboni amb i sense l'aplicació de biochar en sòls

Figura 3: Correlació dels valors de la CIC entre el mètode típic i el modificat.

Figura 4: Mapa de localització de la finca d'estudi.

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Definició de biochar

El biochar, o biocarbó, és un material produït a partir de la piròlisi de biomassa, consistent en la descomposició tèrmica de la matèria orgànica a baixa o nul·la concentració d'oxigen (Figura 1). S'han considerat diferents definicions per considerar un material pirolitzat com a biochar, sent la més acceptada la de Lehmann and Joseph (2009), que considera que un producte pirolitzat com a biochar, si el seu destí és ser utilitzat en el sòl, quedant fora d'aquesta denominació materials produïts per a ser utilitzats com a combustible, coneguts els beneficis ambientals d'aquesta pràctica.

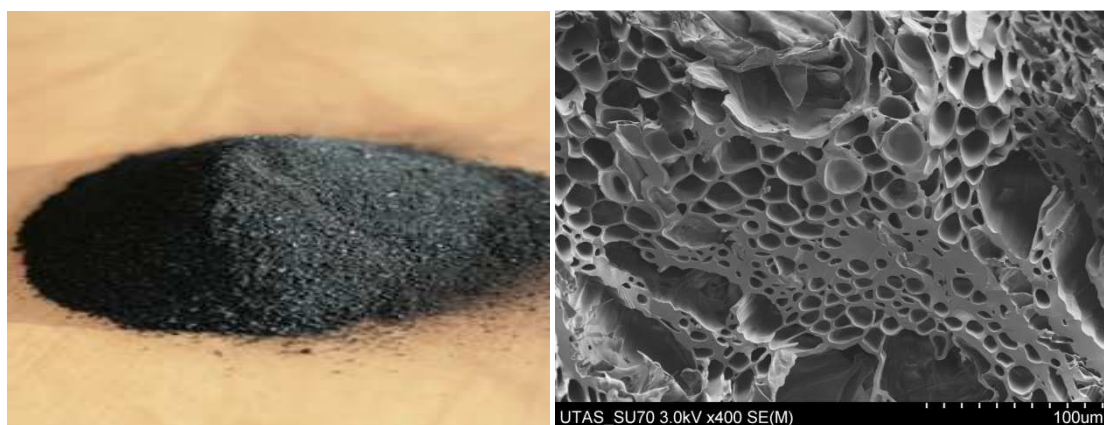


Figura 1: Aspecte macroscòpic d'un biochar produït a partir de fusta (esquerra) i aspecte microscòpic obtingut per microscòpia electrònica (dreta). Font: web biocharproject.com

1.2. Producció de biochar

Actualment, existeixen poques plantes destinades exclusivament a la producció de biochar, sent les disponibles prototipus a petita escala amb interès de recerca. Les poques plantes grans existents corresponen a plantes de gasificació, amb processos optimitzats per la producció de gas sintètic (syngas) utilitzat per a la generació d'electricitat, que n'és el principal interès econòmic. En aquestes plantes, el biochar és un subproducte final que es destina a abocador, i només recentment s'ha començat a estudiar el seu potencial ús com esmena orgànica, tot i que ja hi ha empreses que el comercialitzen malgrat la falta de certificats. Un exemple és el Japó, amb un mercat molt desenvolupat en els subproductes de piròlisi, on es comercialitzen aproximadament unes 15000 tones/any de biochar per usos del sòl (**Okimori 2003**). Recentment, s'han publicat criteris per la certificació per part d'institucions científiques davant la manca de regulació legal sobre la seva producció, comercialització i ús de biochars, com el cas de l'IBI Biochar Standart (**IBI 2003**) o l'European Biochar Certificate (**eBRN 2013**).

A l'estat Espanyol, existeixen ja algunes iniciatives comercials en el camp de la bioenergia de producció i venda de biochar, com per exemple l'empresa catalana Terra Fosca Biochar.

La gran varietat de materials pirolitzables i de tecnologies de piròlisi determinen un ampli ventall de biochars amb propietats físiques, químiques i biològiques molt contrastades, i que determinen la seva idoneïtat o no per a ser utilitzat com a esmena orgànica, sent la biomassa de partida un dels factors més determinants (**Sohi et al, 2009**). La biomassa utilitzada per a la

producció de biochar és molt variada, predominant la fusta o productes derivats, fems, residus agrícoles o de la indústria alimentària, així com residus urbans com a fracció orgànica o llots de depuradora. Pel que fa a la tecnologia de piròlisi, els paràmetres més importants en determinar les propietats resultant són el temps de piròlisi (temps de retenció) i la temperatura de piròlisi.

Procés	Temperatura de piròlisi	Temps de residència	Líquid (biooli)	Sòlid (biochar)	Gas (syngas)
Piròlisi ràpida	Moderada (~500°C)	Curt (<2s)	75% (25% aigua)	12%	13%
Piròlisi lenta	Bixa-Moderada (450-650°C)	Llarg	30% (70% aigua)	35%	35%
Gasificació	Elevada (>800°C)	Llarg	5% (5% aigua)	10%	85%

Taula 1: Tipus de piròlisi i transformació de la matèria prima inicial en subproductes pirolítics. Font: Sohi et al., 2009.

La piròlisi requereix una aportació inicial d'energia externa per tal d'arribar a la temperatura de piròlisi, a partir de la qual el procés es retroalimenta en ser una reacció exotèrmica. Aquest aport inicial, es pot obtenir per cogeneració, tant de l'energia tèrmica generada pel propi procés de piròlisi, com a partir dels subproductes inflamables que s'hi generen (gasos, bioolis)

1.3. Tipus de piròlisi

El procés de piròlisi genera gasos inflamables, gasos condensables inflamables (bioolis) i biochar en proporcions variables segons el tipus de piròlisi. Hi ha tres grans tipus principals de piròlisi per la producció de biochar:

➤ Piròlisi lenta:

Basada en la combustió parcial de la biomassa per un escalfament lent i uniforme a una temperatura de entre 450 a 650 °C i anòxica. Requereix un temps de residència llarg, que pot anar d'hores a dies. És comparable a les tècniques utilitzades tradicionalment per les carboneres. En aquest tipus de piròlisi, es produeix gairebé a parts iguals gas, líquids i biochar. De manera que es tracta del procés amb major rendiment de producció de biochar (Sohi et al, 2009).

Es produeix una captura simultània dels gasos produïts per l'obtenció de syngas, a on la proporció de la producció d'aquest biogàs és semblant a la de biochar (35-40%), mentre que la resta queda en forma líquida. És el que s'anomena oli biològic, de l'anglès Biooil, el qual representa un 30% en aquest tipus de piròlisi, sent el 70% d'aquesta aigua.

Els subproductes obtinguts, com el syngas i els olis, són produïts degut a la reacció endotèrmica que es dona. Aquests poden ser aprofitats energèticament per aportar una

retroalimentació en el procediment, així com per contribuir en l'assecatge de la matèria prima.

➤ **Piròlisi ràpida:**

En aquest mètode el temps de residència és molt curt, d'aproximadament 1 a 2 segons. La temperatura a la que es realitza aquest procés està al voltant d'uns 500°C, es troba a pressió atmosfèrica i en situació totalment anòxica. Degut a la velocitat d'escalfament, aquest mètode permet maximitzar la obtenció de gasos condensables (bioolis)(75%), i en menor quantitat biochar (12% líquid), i gasos (13%). En aquest mètode el material de partida es va introduint lentament en petites quantitats i en finament triturat, de manera que la obtenció de gasos és instantània i aquests són ràpidament condensats per produir bioolis. Els bioolis obtinguts presenten certs avantatges com a combustibles, ja que a diferència amb altres derivats del petroli, generen baixes concentracions d'òxid de sofre i nitrogen en la seva combustió (**Bridgewater, 2004**), però la seva energia per unitat de volum, és gairebé la meitat de la del gasoil.

➤ **Gasificació:**

Es dona en un ambient oxigenat controlat, normalment a pressions de entre 15 a 50 bars. És una tècnica semblant a la de piròlisi, però es dona a temperatures molt més elevades, de 800 fins a 1300°C, i en presència de petites concentracions d'oxigen, subministrat a petites dosis (**Garcia, 2010**). El principal subproducte és el syngas, arribant a proporcions del 85%, que s'utilitza per la producció d'electricitat o per a la cogeneració del procés. La producció de biochar en aquest cas és molt baixa, de l'ordre del 10%, amb un important contingut en cendres riques en metalls i minerals que per exemple fan a aquests materials altament alcalins.

1.4. Beneficis ambientals i econòmics

➤ **Biochar per a millora de la fertilitat:**

El biochar és utilitzat com esmena orgànica, essencialment en sòls agrícoles, de manera que les propietats d'aquest variïn. La idea principal és millorar aquestes propietats inicials del sòl, tant d'una manera estructural per protegir el sòl, com de manera que aquests siguin més fèrtils i per tant amb una major rendibilitat productiva, de forma que es redueixi considerablement l'aportació de fertilitzants químics (**Lehmann, 2009**). Aquestes propietats són per exemple, l'augment de la capacitat d'intercanvi catiònic (CIC) i per tant la retenció de nutrients (veure punt 1.6), la retenció d'aigua, el pH, etc. que en conjunt poden reflexar-se en increments de la collita.

En països industrialitzats, així com països en vies de desenvolupament, la taxa de degradació dels sòls està assolint uns nivells sense precedents (**Stoching, 2003**), això és degut principalment a l'ús intensiu d'aquests sòls aplicant en ells grans quantitats

d'agroquímics, el que genera forts impactes negatius en el medi ambient, no només en sòls sinó també en els aqüífers adjacents (**Foley et al, 2005**).

L'ús del biochar en sòls, s'ha proposat com una ajuda a la gestió d'aquests sistemes, disminuint l'impacte generat sobre aquest recurs (**Lehmann, 2009**), alhora que pot servir per reduir la despesa econòmica i energètica associada amb la reducció de l'aplicació de fertilitzants.

➤ Biochar com a via de gestió dels residus:

Els excedents de residus urbans, agrícoles i ramaders, així com alguns residus industrials, requereixen d'una gestió particular i a més a més, generen un fort impacte, per contaminació, sobre el sòl i els aqüífers (**Carpenter et al, 1998**). Aquests residus poden ser tractats per piròlisi, per generar bioenergia i alhora per produir biochar, permetent la valorització d'aquests excedents. Aquest aspecte és interessant en termes econòmics, ja que passen de ser un residu, el qual té un cost de tractament, a una oportunitat en quant a beneficis econòmics (**Bridgwater et al, 1999**). A més a més, la reducció del dipòsit de residus en el medi amb la seva reutilització, també redueix les emissions de metà a l'atmosfera, contribuint a la mitigació del canvi climàtic (**Lehmann, 2009**).

➤ Biochar per producció d'energia neta:

El procés de piròlisi, genera gasos i gasos condensables com a bioolis que poden ser utilitzats per la producció d'energia, tot i que cal tenir en compte que en optimitzar un procés de piròlisi per la producció de biochar, es redueix la generació d'aquests gasos.

Diferents estudis, plantegen la piròlisi, no com l'alternativa als combustibles actuals sinó si com a una aportació important al consum d'energia total de forma que pugui ajudar a contribuir en la gran demanda energètica, tot i que els pronòstics són molt incerts i difícils de predir (**Smeets i Faaij, 2006**). El problema principal, ve donat que en els primers processos de piròlisi, pràcticament només es tenia en compte la fusta com a matèria prima, cosa que preveia que els estocs d'aquesta es reduïrien de manera molt significativa (**Smeets i Faaij, 2006**). La utilització d'altres matèries primes al procés de piròlisi, com ja s'ha anomenat anteriorment, com són els residus urbans, ramaders, agrícoles i alguns industrials com el paper (**Lehmann 2009**), permetria contrarrestar aquestes limitacions i permetre un major impacte en la producció del biochar en el sector energètic.

➤ Biochar per a la mitigació del canvi climàtic:

La reducció d'emissions antropogèniques de gasos d'efecte hivernacle, com el CO₂, metà, òxids de nitrogen, etc. S'ha convertit en un dels aspectes centrals quan es parla de sostenibilitat i de producció d'energia en les societats modernes. Tenint en compte aquest context, s'ha considerat la combinació de piròlisi de la biomassa i l'aplicació de biochar en sòls, com una tecnologia carboni-negativa (**Sohi et al, 2009**), ja que al voltant d'un 20% del carbó inicialment captat pel sistema queda segrestat en el sòl per un període molt llarg en

el temps, degut a una forta recalcitrància i lenta descomposició d'aquest producte (Lehmann, 2007b) (Figura 2).

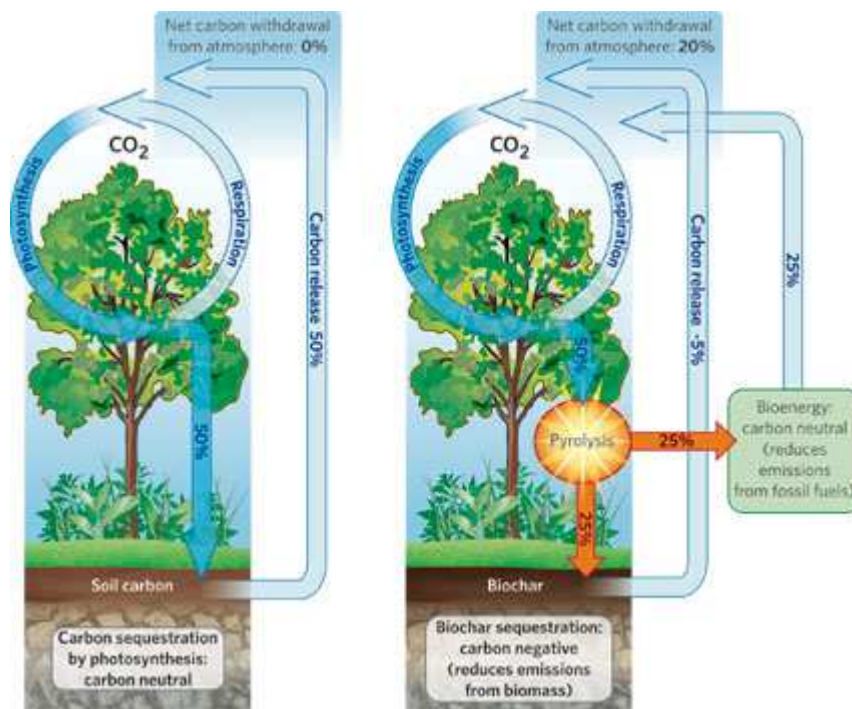


Figura 2: Figura il·lustrativa sobre el cicle del carboni amb i sense l'aplicació de biochar en sòls.

Font: Lehmann, J. 2007. A handful of carbon. Nature. 447:143–144

D'aquesta manera hi ha un segrest de carboni, globalment produint-se una reducció de les concentracions de CO₂ atmosfèric. Malgrat aquestes estimacions, altres autors han indicat la necessitat de considerar molts altres factors que intervenen en els balanços reals de carboni, així com els balanços econòmics (Laird, 2008).

1.5. Possibles desavantatges de la generació i aplicació de biochar

Les característiques de cada biochar, depenen del material de partida i del tipus de piròlisi, però cal tenir en compte altres aspectes importants. En especial quan es genera biochar a partir de residus, ja siguin de depuradora, industrials o ramaders, degut que el seu contingut en contaminants pot ser perjudicial pel medi ambient i per la salut de les plantes (Sohi et al, 2009). Els contaminants presents, sobretot metalls pesats i hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH), són difícilment eliminats o es produeixen “de novo” durant el procés de piròlisi, respectivament, de manera que amb les aplicacions de biochar poden causar impactes negatius (Sohi et al, 2009). Tenint en compte que el biochar es degrada molt lentament (Lehmann, 2009), aquests contaminants romandran durant molt de temps en el medi, mantenint-se el risc latent.

Això obliga a un control de la qualitat dels biochar previ a la seva aplicació en base a la seva composició però també al tipus de sòl on s'aplica, en especial si aquests estan destinats a la producció d'aliments (Sohi et al, 2009), també en altres escenaris d'aplicació per tal d'evitar-

ne impactes ambientals. Per tant, és necessari un control exhaustiu dels biochars comercialitzats per tal d'evitar problemes a mitja i llarg termini, així com més recerca per optimitzar els processos de producció i utilització d'aquest producte.

1.6. Definició i propietats de la capacitat d'intercanvi catiònic (CIC)

La CIC és la capacitat que té el sòl per retenir i alliberar ions amb càrrega positiva. Per les seves característiques, l'argila i la matèria orgànica són les que condicionen la CIC total d'un sòl, ja que aquestes contenen carregues negatives a la seva superfície (**Cheng et al, 2008**). De manera que com més riquesa en aquests elements, major CIC tindrà un sòl. Això proporciona als sòls la capacitat de retenir nutrients, com calci, magnesi, potassi, sodi... necessaris per el creixement de les plantes (**Lehmann, 2009**), de manera que millores en la CIC poden suposar un augment de la fertilitat d'un sòl en termes de productivitat de cultius.

Alhora, el biochar presenta CIC degut a la presència de grups funcionals a la seva superfície, com ara grups carboxílics, amino, entre d'altres (**Brennan et al, 2001**), que proporcionen una càrrega neta negativa a la seva superfície (**Cheng et al, 2008**) i permetent la retenció de cations. Tot i que el biochar és altament estable en el sòl degut a la seva riquesa en carboni aromàtic, pateix una certa alteració superficial que tendeix a augmentar la riquesa en aquests grups funcionals i per tant la CIC (**Lehmann, 2009**), i per tant permetent augmentar la CIC total de sòl i augmentar la fertilitat, alhora que permetria reduir les pèrdues d'aquests nutrients per lixiviació i mitigar possible contaminació de les aigües (**Carpenter et al, 1998**).

El tipus de piròlisi que s'aplica a la biomassa, així com la matèria prima utilitzada, generen més o menys porositat en el biochar, el que significa major o menor superfície de contacte (**Cheng et al, 2008**) i que s'ha relacionat amb una major CIC, de manera que un biochar produït amb la mateixa matèria prima de partida, esperariem que tingués un valor més elevat de CIC com més porositat tingui aquest i al contrari (**Lehmann, 2009**).

2. JUSTIFICACIÓ

Aquest projecte correspon a l'assignatura Projecte final de carrera de la Llicenciatura de Ciències Ambientals i s'ha realitzat en el marc del subprojecte d'investigació "Efectos del biochar sobre el secuestro de carbono y la biodiversidad edáfica en suelos mediterráneos (MEDICHA)", elaborat pel Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals (CREAF) i finançat pel Ministerio de Economía i Competitividad.

El criteri per a la tria d'aquest tema per al projecte és la relació estreta que hi ha entre l'aplicació de biochar al sòl com a possible solució a múltiples problemes ambientals de manera simultània. Un altre aspecte a tenir en compte a l'hora de realitzar el present projecte final de carrera, ha estat la manca d'estudis sobre els efectes del biochar en la capacitat d'intercanvi catiònic en sòls agrícoles de zones temperades, ja que els efectes positius s'han observat exclusivament en zones tropicals, en general amb CIC totals del sòl molt baixes.

En referència a la millora en les propietats del sòl, l'increment en la retenció de nutrients així com la retenció d'aigua. L'estudi intenta respondre si una aportació de biochar al sòl permetria augmentar la CIC total, que tindria efectes positius en termes de reducció de l'aport de

fertilitzants (nitrogenats i altres) com de reducció dels nivells de lixiviació i contaminació d'aqüífers associades amb aquesta fertilització. Alhora, un major temps de residència en el sòl d'aquests nutrients a disposició per als cultius, podria permetre millores en la collita.

3. OBJECTIUS

L'objectiu principal d'aquest projecte és estudiar el potencial ús d'un biochar de gasificació com esmena orgànica per a sòls agrícoles alcalins mediterranis, i més concretament el seu paper per a millora de la retenció de nutrients en relació al potencial augment de la capacitat d'intercanvi catiònic (CIC) del sòl 18 mesos després de la seva aplicació en parcel·les de camp.

4. MATERIALS I MÈTODES

➤ Proves prèvies per la determinació de la metodologia

El mètode de la determinació de la CIC en aquest projecte corresponia a una modificació del mètode habitual per tal d'adaptar-lo al seu ús amb biochar i sòls esmenats (detallada en els següents apartats). La validació del mètode es va fer comparant els valors de CIC per aquest mètode en quatre sòls diferents (Gandesa, Prades, Vallgorguina i Torre Marimón) i comparant aquests valors amb els valors obtinguts amb el mètode habitual. Els valors de CIC obtinguts foren més elevats amb el mètode modificat, atribuïble a l'augment dels temps d'imbibició de les mostres de sòl respecte el mètode habitual, ja que l'elevada correlació amb els valors obtinguts amb el mètode habitual ($r=0.99$) demostrava la validesa del mètode.

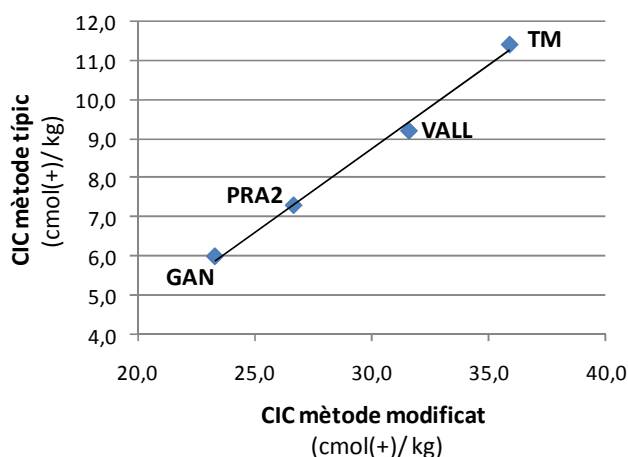


Figura 3: Correlació dels valors de la CIC entre el mètode típic i el modificat.

➤ Determinació de la CIC del biochar estudiat

La CIC del biochar pur d'aquest estudi (produït a partir d'estella de pi i per gasificació) abans de ser aplicat al sòl es va determinar en condicions de laboratori juntament amb altres produïts mitjançant altres procediments de piròlisi (ràpida i lenta) i materials de

partida (pollancre, pi i llot de depuradora), per tal d'avaluar la seva capacitat d'augmentar la CIC del sòl en relació a d'altres biochars.

	Procediment	Piròlisi lenta	Piròlisi ràpida	Gasificació
Matèria prima				
Pi		PL	PR	PG
Pollancre		CL	CR	
Llot de depuradora		FL		

Taula 2: Quadre dels diferents biochars testats. Font: elaboració pròpia.

➤ **Determinació de la CIC en parcel·les de camp**

Les parcel·les experimentals estaven situades a l'IRTA de Torre Marimon (Caldes de Montbui, Barcelona) i foren muntades el març de 2012 (Figura 4). El sòl corresponia a un *Fluventic Haploxerept* (**Soil Taxonomy 2010**) i tenia textura francoarenosa i un pH de 8,5 (Taula 3).

Paràmetres	Mesura
Sorra (0,05-2 mm)	59,90%
Llim gruix (0,02-0,05 mm)	12,50%
Llim fi (0,002-0,02)	10,50%
Argila (<0,002)	17,00%
pH	8,5
Conductivitat elèctrica (25°C)	0,21 dS m ⁻¹
Carbonats	6%
Matèria orgànica	1,60%
N (Kjendahl)	0,08%
P (Olsen)	27 mg Kg ⁻¹
Ca (Acetat amònic)	5557 mg Kg ⁻¹
Mg (Acetat amònic)	233 mg Kg ⁻¹
K(Acetat amònic)	159 mg Kg ⁻¹
Na (Acetat amònic)	62 mg Kg ⁻¹
Cd (ICP-MS)	<0,5 mg Kg ⁻¹
Cu (ICP-MS)	17 mg Kg ⁻¹
Ni (ICP-MS)	7 mg Kg ⁻¹
Pb (ICP-MS)	25 mg Kg ⁻¹
Zn (ICP-MS)	65 mg Kg ⁻¹
Hg (ICP-MS)	<40 µg Kg ⁻¹
Cr (ICP-MS)	10 mg Kg ⁻¹

Taula 3: Principals propietats del sòl d'assaig. Font: Marks E.A.N. 2013.

El biochar aplicat corresponia a un biochar de gasificació produït a partir d'estella de pi. Les parcel·les van ser fertilitzades amb purí de porc, a la meitat de la dosi recomanada a la zona per a cultiu de cereal (50 kg N/ha i any) per tal de detectar millores en la retenció de nutrients.



Figura 4: Mapa de localització de la finca d'estudi. Font: web de Google maps i elaboració pròpia.

Cada parcel·la corresponia a un quadrat d'1x1 m, delimitades planxes d'acer inserides a 30cm de profunditat. Es varen aplicar tres dosis de biochar (0, 12, 50 T/ha) cadascuna de les dosis a sis parcel·les.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
18	17	16	15	14	13	12	11	10
Control (50kg N/ha)								
12T char/ha + 50kg N/ha								
50T char/ha + 50kg N/ha								

Taula 4: Distribució de les parcel·les segons la dosi de biochar aplicada. Font: projecte MEDICHAR.

➤ **Mostreig:**

El mostreig de sòl per a la valoració de la CIC es va realitzar el novembre de 2012, 18 mesos després del seu muntatge. Es varen extreure 5 sondes de 5 cm de diàmetre i 20cm de profunditat de cada parcel·la, que foren combinats en una mostra composta. Les sondes foren netejades cada cop que es canviava de parcel·la per evitar contaminació creuada. Un cop realitzat el mostreig les mostres són immediatament transportades al laboratori i asseccades a l'aire surant dues setmanes, on finalment són garbellades a 2 mm.

➤ Metodologia:

La CIC es va determinar en base al mètode que utilitza acetat amònic proposada pel Crop and Soil Science Departament de Cornell University (mètode #2300 versió del 27 de febrer de 2004), adaptat per avaluar la CIC de biochars purs, que modifica el mètode habitual per a sòls en termes d'allargar els temps d'imbibició de les mostres, coneguda la forta hidrofobicitat inicial del biochar. Addicionalment, per aquest estudi es van allargar encara més els temps d'imbibició a tres dies en lloc d'un, donada la lentitud amb la que alguns dels passos de rentat i extracció es donaven en mostres de sòl amb biochar, molt més lenta que quan es feia amb biochars purs. També es va canviar l'extractant final proposat en aquest mètode (KCl) per BaCl_2 , per tal de permetre la determinació de l'amoni (NH_4^+) en l'extracte final per elèctrodes selectius i evitar la interferència causada pel K^+ .

El principi del mètode és la substitució dels cations de la CIC del sòl i del biochar per NH_4^+ mitjançant la imbibició i posterior rentat amb acetat amònic, i la posterior extracció amb clorur de bari i quantificació d'aquest amoni mitjançant un elèctrode selectiu per tal d'estimar la CIC total. Les mostres anaven col·locades en xeringues, confinades entre una superior i inferior de sorra de quars rentada, alhora cobertes per dalt i per baix per llana de vidre per tal d'impedir pèrdues de sòl. Els rentats es varen fer mitjançant successives imbibicions i rentats gota a gota d'aquestes mostres, tal com es detalla més endavant.

➤ Preparació de reactius:

- Acetat amònic 1M (NH_4OAc): es van col·locar 15 litres d'aigua destil·lada en un bidó amb aixeta de 20 litres. S'afegiren 1400 mL d'hidròxid d'amoni concentrat (58% de NH_4OH o 28% de NH_3), mesclant amb un agitador mecànic. Posteriorment es van afegir 1160mL d'àcid acètic glacial ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) i es va enrasar fins a 20L amb aigua destil·lada. Seguidament es va ajustar el pH a $7 \pm 0,05$, mitjançant l'addició d'hidròxid d'amoni o àcid acètic segons es vulgui augmentar o disminuir el pH. És important no utilitzar acetat amònic sòlid per la preparació d'aquest reactiu, ja que pot contenir alts nivells de Ca, Mg, K, etc. fet que pot ocasionar interferències en la lectura final.
- Clorur de bari 1M (BaCl_2): es varen dissoldre 208,4 g de BaCl_2 en un litre d'aigua destil·lada, o 244,4 g de BaCl_2 hidratat.
- Etanol: 80% preparat a partir d'etanol al 96%.

➤ Extraccions:

Segons el procediment #S2300, adaptat per avaluar la CIC de biochars purs, aquest es podria realitzar en un sol dia, però degut a l'augment d'alguns passos d'extracció en les mostres de sòl amb biochar, es va allargar fins a tres dies.

Dia 1:

Es col·loca la mostra dins de cada xeringa. S'introdueix aproximadament 1 cm de llana de fibra de vidre i 1 cm de sorra de sílice, posteriorment es col·loca la mostra dintre de la xeringa, al voltant de 14-15 g de sòl (pes fresc), i d'igual manera es torna a posar a sobre 1

cm de sorra i 1 cm de llana, de forma que la mostra de sòl queda confinada dintre d'aquests dos materials per tal d'evitar que hi hagi pèrdues de sòl i també perquè la mostra es mantingui estàtica. Per optimitzar els càlculs cal tenir el pes sec del sòl, de manera que s'agafen 20 g d'aquest sòl inicial i es col·loquen a l'estufa a 105 °C durant 12h, pesant abans i després, de manera que es pugui calcular la humitat:

$$H = \left(\frac{PF - PS}{PS} \right) \times 100$$

on PF és el pes de sòl fresc i PS el pes de sòl sec.

Un cop acabat el muntatge de les xeringues cal connectar aquestes als dispensadors intravenosos, els quals a l'hora estan connectats a les ampolles. Aquestes ampolles inicials contenen 130mL d'acetat amònic, de manera que es va obrint el dispensador perquè l'extractant vagi passant a través de la mostra de sòl. Un cop l'extractant comença a sortir de la xeringa, moment en el qual tota la mostra està en imbibició, es tanca el dispensador i es deixa 24h (sense biochar 1h).

Dia 2:

Reiniciar l'extracció obrint els dispensadors gota a gota per a que passi la resta d'acetat al llarg d'un període aproximat de 6 h (1-2 h sense biochar). Aquest procediment es realitza per saturar la CIC amb amoni i el líquid sobrant, que conté els cations extrets de la CIC, en aquest cas es descarta.

Dia 3:

Es canvien les ampolles que contenen acetat amònic per unes altres amb 100mL d'etanol per tal de rentar el contingut de cada xeringa durant un període de màxim 3h, de manera que s'eliminen les possibles restes d'extractant (i amoni) que no hagi quedat absorbit en el sòl. Un cop acabat el rentat amb etanol, es fa passar per les columnes 10mL d'aigua destil·lada, per eliminar qualsevol resta etanol o d'extractant.

Novament, es realitza un canvi d'ampolles, introduint en les noves 100mL de BaCl₂ 1M, per fer la última rentada del sòl, aproximadament durant 5h. El líquid sobrant d'aquesta extracció es recullen en pots d'orina de 125mL, havent afegit en cada un d'ells 1mL d'àcid clorhídric per tal d'acidificar l'extracte recol·lectat, per tal d'acidificar-lo lleugerament i evitar que hi hagi pèrdues d'amoni en forma d'amoníac gas.

Un cop finalitzat l'extracte amb BaCl₂, s'enrasa amb aigua destil·lada a un volum constant de 100 mL. En aquest moment les mostres ja estan preparades per ser analitzades o congelades per posteriorment ser analitzades.

Aquest procediment s'ha fet servir tant per les mostres de cada parcel·la, com pels biochars purs. D'igual manera, per establir un control de qualitat en el procés s'han realitzat 6 blancs, exactament amb el mateix procediment seguit per la resta de mostres, però sense col·locar mostra a les xeringues, per tal de descartar possibles biaixos en els nivells d'amoni de l'extracte final provinents dels reactius utilitzats o a restes d'amoni inicialment afegit i no eliminat per les successives rentades amb alcohol o BaCl₂.

➤ **Valoració del contingut d'amoni:**

Es va determinar mitjançant un elèctrode selectiu d'amoni, (Crison S.A, Alella, Barcelona), que es va calibrar prèviament amb un banc de dilucions a partir d'una solució patró de clorur d'amoni 0,1 M de concentració coneguda.

És important que la solució patró i les mostres estiguin a la mateixa temperatura i tinguin la mateixa força iònica, això darrer és possible mitjançant l'addició d'un ajustador de força iònica consistent, en una solució de sulfat de magnesi 1M (MgSO₄) (10 parts d'ajustador per cada 100 parts de dissolució patró o mostra).

La lectura de l'aparell és en unitats de mg NH₄⁺/L, i cal transformar-les en cmols (+)/Kg sòl de la següent manera:

- a. Passar de mg NH₄⁺/L a cmol NH₄⁺/L.

$$\frac{(n)mgNH_4}{1L} \times \frac{1gNH_4}{1000mgNH_4} \times \frac{1mol}{18,0355gNH_4} \times \frac{100cmol}{1mol} = cmolNH_4 / L$$

- b. Passar de cmol NH₄⁺ a cmol NH₄⁺/100mL.

$$\frac{(n)cmolNH_4}{1L} \times \frac{1L}{1000mL} \times 100mL = cmolNH_4 / 100mL$$

- c. Passar a cmol NH₄⁺/Kg mostra

$$\frac{(n)cmolNH_4}{100mL} \times \frac{100mL}{(n)g[mostra]} \times \frac{1000g}{1Kg} = cmolNH_4 / Kg[mostra] = cmol(+)/Kg$$

➤ **Anàlisi estadístic:**

Es va utilitzar el software StatView 5.0.1 (SAS Institute Inc), realitzant anàlisis de variància (ANOVA) d'una factor per determinar possibles diferències significatives entre els canvis de la CIC entre parcel·les amb diferents dosis d'aplicació de biochar i les diferències en la CIC de biochars purs. Els resultats significatius es donen quan tenim un nivell de probabilitat p<0,05. Així mateix, s'ha utilitzat el test posthoc PLSD de Fisher, per tal de comparar possibles diferències entre els tractaments de biochar i el controls. En aquest cas també es considera una diferència significativa quan el valor de p<0,05.

5. RESULTATS

➤ **CIC dels biochars**

La comparació dels valors de CIC de diferents biochars (Taula 5), amb l'objectiu de comprovar quin lloc ocupava el producte utilitzat per l'estudi, no va indicar diferències globals en la CIC entre biochars (ANOVA 1-via, p=0,438), però es va poder comprovar que PG tenia una CIC significativament menor que CL, el biochar que en mitjana presentava la major CIC (PLSD Fisher, p=0,018) (Taules 6 i 7).

Tipus de Biochar	CIC (cmol+/kg)
FL	54,8±17,2
PG	12,5±10,8
PL	30,3±15,9
PR	56,3±10,7
CL	96,9±75,5
CR	72,0±45,8

Taula 5: Valors mitjans i desviació estàndard de capacitat d'intercanvi catiònic en biochars purs. (n=3)

	DF	SS	MS	F-value	P-value
Biochar pur	5	13383,14	2676,63	1,87	0,17
Residu	12	17161,01	1430,08		

Taula 6: Test ANOVA 1-via per calcular diferències globals entre la CIC dels diferents biochars purs; (n=3).

	Mean Diff.	Crit. Diff.	P-Value
FL, PG	42,36	67,28	0,2
FL, PL	24,52	67,28	0,44
FL, PR	-1,43	67,28	0,96
FL, CL	-42,12	67,28	0,2
FL, CR	-17,2	67,28	0,59
PG, PL	-17,84	67,28	0,57
PG, PR	-43,79	67,28	0,18
PG, CL	-84,47	67,28	0,02
PG, CR	-59,56	67,28	0,078
PL, PR	-25,96	67,28	0,42
PL, CL	-66,64	67,28	0,05
PL, CR	-41,72	67,28	0,2
PR, CL	-40,68	67,28	0,21
PR, CR	-15,77	67,28	0,62
PL, PR	24,92	67,28	0,44

Taula 7: Test posthoc PLSD de Fischer, avaluant les diferències entre la CIC de parelles de biochars; (n=3).

➤ CIC en les parcel·les de camp amb l'aplicació del biochar de gasificació

La comparació dels valors de CIC obtinguts en les parcel·les d'aquest estudi (Taula 8), no va indicar diferències significatives globals en la CIC amb l'aplicació de biochar (ANOVA 1-via, $p=0,4474$)(Taula 9). D'igual manera, tampoc hi havien diferències entre parelles de resultats com es mostra a la taula 10 després d'aplicar el PLSD Fisher.

Dosis aplicada T/ha	CIC (cmol+/kg)
0	63±5,1
12	66,1±7,8
50	65,1±8,8

Taula 8: Valors mitjans i desviació estàndard de capacitat d'intercanvi catiònic en les parcel·les de camp a dosis creixents d'aplicació de biochars; (n=6).

	DF	SS	MS	F-value	P-value
Concentració de biochar	2	90,34	45,17	0,82	0,45
Residu	51	2819,08	55,28		

Taula 9: Test ANOVA 1-via per calcular diferències globals dels valors de la CIC entre parcel·les amb diferents dosis de biochar; (n=6).

	Mean Diff.	Crit. Diff.	P-Value
0, 12	-3,11	4,98	0,22
0, 50	-2,1	4,98	0,4
12, 50	1,01	4,98	0,69

Taula 10: Test Fisher's PLSD per calcular diferències entre la CIC de parelles de resultats; (n=6).

6. DISCUSIÓ

En aquest estudi s'ha analitzat els efectes en la capacitat d'intercanvi catiònic en sòls agrícoles, els quals han estat tractats amb diferents dosis de biochar. Per aquest projecte en concret, el material utilitzat ha estat un biochar format a partir del procés de gasificació. Com es mostra en els resultats, aquest tipus de procés és el que genera el biochar amb menys CIC, comparant-lo amb la resta de processos de piròlisi. Aquest fet concorda amb els escassos estudi disponibles que també han comprovat que el procés de gasificació, comparat amb altres processos de piròlisi, genera un producte final amb uns valors de CIC més baixos (Lee et al, 2010).

Els resultats de l'estudi de les mostres de camp, més d'un any després de l'aplicació de biochar, mostren que no hi ha diferències significatives en la CIC total entre les parcel·les control i les que estaven sotmeses a un tractament de biochar. Aquestes dades no concorden amb altres estudis, en els quals s'ha pogut comprovar que la CIC augmenta amb l'aplicació de biochar (Liang et al, 2006, Cheng et al 2008), malgrat que aquests estudis no són comparables del tot amb el present.

Primerament, les sòls d'aquests estudis són sòls agrícoles tropicals, mentre que els del present estudi es troben sota condicions temperades-mediterrànies i per tant amb fortes diferències en la CIC. Els sòls tropicals tenen CIC baixa de manera típica degut a la intensitat dels processos d'alteració, que genera argiles de baixa CIC, sent aquesta gairebé enterament sustentada per

la matèria orgànica, que és escassa en sòls agrícoles. El sòl d'aquest estudi ja presentava CIC relativament elevada, per la qual cosa l'efecte de millora del biochar, hauria emmascarat qualsevol petit increment.

En segon lloc, el biochar utilitzat presentava baixa CIC en comparació a d'altres, però sobretot, només feia 18 mesos que s'havia aplicat, de manera que com s'ha comentat, els processos d'oxidació d'aquest biochar, que podrien augmentar la CIC d'aquest, període que podria no ser suficient per tal que l'oxidació de la superfície del biochar, que genera augments de la CIC del biochar, es reflexi en efectes en la CIC total del sòl.

7. CONCLUSIONS

Atenent als resultats obtinguts, no s'ha pogut corroborar la hipòtesi inicial d'una millora a curt termini de la CIC associada amb l'aplicació de biochar, ja que no es van detectar diferències significatives en la CIC de les parcel·les amb biochar respecte les parcel·les control. Es proposa que la CIC ja prèviament elevada del sòl i/o la relativament recent aplicació del biochar com a possibles explicacions a aquest fet. Tot i això, no es poden descartar millores en la CIC a més llarg termini, per la qual cosa es proposa la continuació del seguiment de les parcel·les experimentals.

8. ACRONIMS

ANOVA: analysis of variance.

CIC: capacitat d'intercanvi catiònic.

CREAF: Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals.

IRTA: Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentària.

MEDICCHAR: "Efectos del biochar sobre el secuestro de carbono y la biodiversidad edáfica en suelos mediterráneos".

PAH: Hidrocarburs aromàtics policíclics.

TIPUS DE BIOCHAR:

- **PL:** Biochar de pi a partir de piròlisi lenta.
- **PR:** Biochar de pi a partir de piròlisi ràpida.
- **PG:** Biochar de pi a partir de gasificació.
- **CL:** Biochar de pollancre a partir de piròlisi lenta.
- **CR:** Biochar de pollancre a partir de piròlisi ràpida.
- **FL:** Biochar de llot de depuradora a partir de piròlisi lenta.










9. BIBLIOGRAFIA

- BRENNAN, J. K., BANDOSZ, T. J., THOMSON, K. AND GUBBINS, K. E. (2001) 'Water in porous carbons', *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, vol 187- 188, pp339-568.
- BRIDGWATER, A. V., MEIER, D. AND RADLEIN, D. (1999) 'An overview of fast pyrolysis of biomass', *Organic Geochemistry*, vol 30, pp1 479-1493.
- BRIDGEWATER, A.V. (2004). "Biomass fast pyrolysis". *Thermal Science* 8, 21-49.
- CARPENTER, S. R., CARACO, N. F, CORRELL, D. L., HOWARTH, R. W., SHARPLEY, A. N. AND SMITH, V. H. (1998) 'Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen', *ecological applications*, vol 8, pp559-568.
- CHENG, C., LEHMANN, J., THIES, J. E. & BURTON, S. D. (2008) "Stability of black carbon in soils across a climatic gradient ". *Geophys. Res.* 113 doi: 10.1029/2007JG000642.
- eBRN (European Biochar Research Network). 2013. European Biochar Certificate <http://www.european-biochar.org/en> [accedit el 23 d'agost 2013].
- FOLEY, J. A., DEFRIES, R., ASNER, G. P., BARFORD, C., BONAN, G., CARPENTER, S. R., CHAPIN, E S., COE, M.T., DAILY, G. C., GIBBS, H. K., HELKOWSKI, J. H ., HOLLOWAY, ' I.; HOWARD , E.A., KUCHARIK, C. J., MONFREDA, C., PATZ, J. A., PRENTICE, I. C., RAMANKUTTY, N. AND SNYDER, P. K. (2005) 'Global consequences of land use', *Science*, vol 309, pp570-574.
- GARCÍA- PEREZ M., T.LEWIS, C. E. KRUGER. (2010). "Methods for Producing Biochar and Advanced Biofuels in Washington State". Part 1: Literature Review of Pyrolysis Reactors. First Project Report. Department of Biological Systems Engineering and the Center for Sustaining Agriculture and Natural Resources, Washington State University, Pullman, WA, 137 pp.
- IBI (International Biochar Initiative). 2013. IBI Biochar Standards. http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI_Biochar_Standards_V1.1.pdf [accedit el 23 d'agost 2013].
- LAIRD, D. A. (2008) 'The charcoal vision: A win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality', *Agronomy journal*, vol 100, pp178-181.
- LEE, J. W., MICHELLE KIDDER., BARBARA R. EVANS,. SOKWON PAIK,. A.C. BUCHANAN III,. CHARLES T. GARTEN,. AND ROBERT C. BROWN (2010) 'Characterization of Biochars Produced from Cornstovers for Soil Amendment', *Sci. Technol.* 2010, 44, 7970–7974.
- LEHMANN J, JOSEP S. 2009. Biochar for environmental management: An introduction. In: Lehmann J, Josep S. Biochar for environmental management: Science and Technology. Earthscan, London.
- LEHMANN, J. 2007. A handful of carbon. *Nature*. 447:143–144.

- LIANG, B., ET AL. "Black carbon increases cation exchange capacity in soils." *Soil Science Society of America Journal* 70.5 (2006): 1719-1730.
- MARKS E.A.N. 2013. Biochar Effects on Soil Quality as Evaluated by Physical, Chemical, and Biological Parameters. Tesi Doctoral. Departament de Biologia Animal, Vegetal i Ecologia. Universitat Autònoma de Barcelona.
- OKIMORI, Y., OGAWA, M., TAKAHASHI. F. (2003). "Potential of CO₂ emission reductions by carbonizing biomass waste from industrial tree plantation in south Sumatra, Indonesia". *Mitigation and adaptation strategies for global change* 8, 261-280.
- SMEETS, E. M. W. AND FAALJ, A. P. C (2006) 'Bioenergy potentials from forestry in 2050', *Climatic Change*, vol 8 1, pp353-390.
- SOHI, S. LOEZ-CAPEL, E., KRULL, E., BOL, R. (2009). "Biochar's roles in soil and climate change: A review of research needs". *CSIRO Land and Water Science Report* 05/09, 64pp.
- SOIL SURVEY STAFF. 2010. Keys to Soil Taxonomy. Eleventh Edition. USDA-NRCS.
- STOCKING, M. A (2003) 'Tropical soils and food security: The next 50 years', *Science*, vol 302, pp1356—1359.

10. ANNEX 1

10.1. PROGRAMACIÓ DEL PROJECTE:

Feina desenvolupada	2012		2013							
	Novembre	Desembre	Gener	Febrer	Març	Abril	Maig	Juny	Juliol	Agost
Recerca bibliogràfica inicial.										
Proves prèvies a l'anàlisi.										
Treball de camp.										
Extraccions al laboratori.										
Lectura d'aroni.										
Càlculs estadístics.										
Segona recerca bibliogràfica.										
Redacció de l'informe.										
Correccions i entrega.										

10.2 PRESSUPOST

Concepte		Preu	Quantitat	Import
1.Recursos Humans				
-	Treball de laboratori	17€/h	300h	5.100 €
-	Treball de camp	17€/h	4h	68 €
-	Treball de despatx	17€/h	120h	2.040 €
2. Desplaçament		0,24€/Km	50Km	12 €
3. Recursos materials				
-	Amortització equipaments	1500€/any	0,60anys	900 €
-	Material fungible	-	-	100 €
-	Reactius	-	-	75 €
Subtotal factura				8.295 €
4. IVA: 21% total factura		0,21 × 8.295 €		1741,95 €
Total factura + IVA				10.036,85 €